EQUILÍBRIO DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

METAS

Apresentar a definição de oxidação e redução;
apresentar a definição e classificação de celula eletroquímica;
apresentar a equação de nernst;
apresentar outros equilíbrios que afetam o equílibrio redox.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
conceituar oxidação, redução, agente oxidante e redutor;
definir e classificar as células eletroquímicas;
definir eletrodo e potencial de eletrodo;
apresentar a equação de Nernst;
descrever a constante de equilíbrio;
identificar outros equilíbrios que afetam o equilíbrio redox.

PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos equilíbrio químico;
saber balancear equação redox;
saber os fundamentos de eletroquímica.

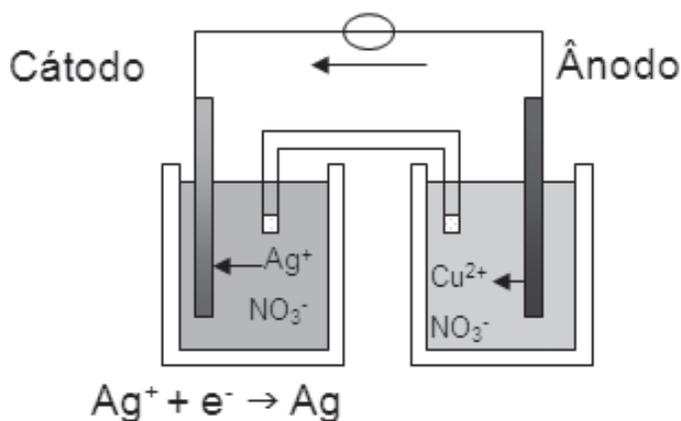



Diagrama representando uma reação redox. A redução ocorre no cátodo (carregado positivamente) e a oxidação, no ânodo (carregado negativamente).

INTRODUÇÃO

Na aula anterior foram relatados os princípios da titulação de complexação e apresentada uma típica titulação de formação de complexos. Além disso, foram apresentados a curva de titulação e os indicadores empregados na visualização do ponto final (indicadores metalocrômicos).

Nesta aula será definido o conceito de oxidação e redução, definido e classificado célula eletroquímica. Ainda serão apresentadas as definições de número de oxidação, eletrodo, potencial de eletrodo, potencial padrão, eletrodo padrão de hidrogênio e potencial padrão. Por fim, serão descritos a equação de Nernst, a constante de equilíbrio e apresentados outros equilíbrios que afetam o equilíbrio redox.

Ao final desta aula, você deverá saber conceituar oxidação, redução, agente oxidante e redutor e distinguir entre célula galvânica e eletrolítica. Você será capaz de calcular o potencial padrão de uma pilha eletroquímica, descrever e calcular a constante de equilíbrio usando a equação de Nersnt em problemas com valores de concentração e verificar que outros equilíbrios podem afetar o equilíbrio redox.

(Fonte: http://www.labmais.com.br)

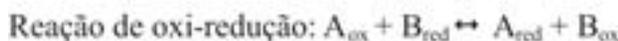
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

As reações de oxidação e redução envolvem transferências de elétrons de uma espécie molecular ou iônica para outra. Os dois processos ocorrem simultaneamente e não podem coexistir independentemente. A redução ocorre quando uma espécie ganha elétrons enquanto a oxidação ocorre quando uma espécie perde elétrons.

Como a redução e oxidação ocorrem concomitantemente, duas meias reações se combinam para dar uma oxi-redução (dupla redox). Para o caso geral, a oxi-redução é dada como:

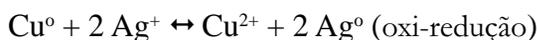
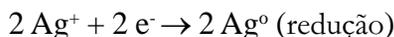
Meia reação de redução: $A_{ox} + ne^- \rightarrow A_{red}$

Meia reação de oxidação: $B_{red} \rightarrow B_{ox} + ne^-$

Reação de oxi-redução: $A_{ox} + B_{red} \leftrightarrow A_{red} + B_{ox}$

Assim, uma reação de oxi-redução envolve a reação de um redutor (B_{red}) com um oxidante (A_{ox}). O redutor ou agente redutor é o reagente que perde elétrons e então é oxidado. O oxidante ou agente oxidante ganha elétrons e então é reduzido.

Exemplo: $Cu^o \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ (oxidação)

$2\ Ag^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag^o$ (redução)

$Cu^o + 2\ Ag^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + 2\ Ag^o$ (oxi-redução)

Como conseqüência da transferência de elétrons, ocorre à alteração do estado de oxidação das espécies participantes da reação de oxidação-redução e então dizemos que ocorre alteração no número de oxidação das espécies. Existem algumas regras para estabelecer o número de oxidação de espécies carregadas ou não, algumas são:

a) Em todo composto a soma algébrica do número de oxidação é zero;
b) Nos íons, cátions e ânions, a soma algébrica do número de oxidação é igual à carga elétrica do íon;
c) O número de oxidação do oxigênio gasoso, e de toda substância simples, é zero;
d) O número de oxidação do hidrogênio é +1 (com exceção dos hidretos metálicos);
e) Na molécula de água e na maioria dos compostos o número de oxidação do oxigênio é –2, com exceção dos peróxidos, como H_2O_2.

CÉLULA ELETROQUÍMICA

Uma reação de oxidação-redução pode ser conduzida de uma forma em que a tendência de reação possa ser quantificada. Isso é feito em uma célula eletroquímica, onde as semi-reações ocorrem em recipientes separados, as semi-células.

Na reação: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$

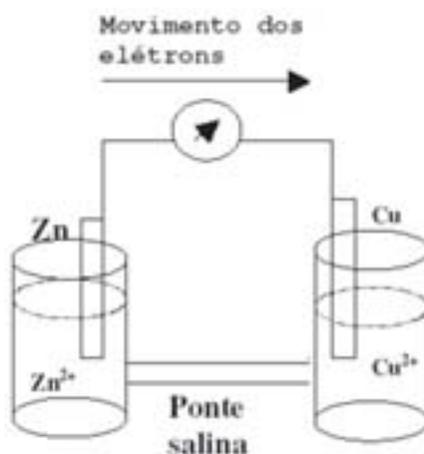



Figura 1. Célula galvânica típica com ponte salina.

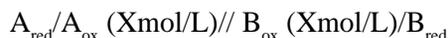
Quando lâminas de cobre e zinco metálico ficam em contato com as soluções de seus respectivos íons, e essas lâminas, chamadas eletrodos, são ligadas através de um fio condutor temos uma célula eletroquímica. Os elétrons fluem do eletrodo de zinco para o eletrodo de cobre poderemos ligar os eletrodos aos terminais de um motor elétrico e produzir trabalho. No nosso esquema temos inserido no circuito elétrico um voltímetro que nos dará a medida do potencial elétrico entre os eletrodos.

O fluxo de elétrons de uma semi-célula a outra provocaria uma região com falta e outra com excesso de cargas negativas. A ponte salina, constituída por um sal como KCl ou KNO_3, permite a movimentação de íons entre as semi-células e garante a eletroneutralidade do sistema.

Os eletrodos recebem nomes especiais: aquele onde ocorre a oxidação é denominado de ânodo e onde ocorre a redução é o catodo. No nosso exemplo o eletrodo de zinco é o ânodo e o de cobre o catodo. Esse sistema é denominado célula galvânica e nela ocorre uma reação de oxidação redução espontânea que pode produzir trabalho útil, como fornecer energia para uma calculadora eletrônica.

Se fornecermos energia elétrica por meio de uma fonte externa aos eletrodos, forçaremos a reação inversa: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$ e daí teríamos o processo denominado de eletrólise e, neste caso teríamos uma célula eletrolítica.

Por conversão (IUPAC) a célula é escrita da seguinte forma:

$$A_{red}/A_{ox}\ (Xmol/L)//\ B_{ox}\ (Xmol/L)/B_{red}$$

onde / indica o limite entre as fases ou interface a qual o potencial se desenvolve e // representa a ponte salina.

Considerando a célula galvânica: se as concentrações de Zn^{2+} e de Cu^{2+} nos copos fossem 1,0 mol/L leríamos no voltímetro 1,10 Volts e essa voltagem iria variar conforme a concentração dos íons em solução. Esse valor é o potencial da célula que é uma medida da capacidade do reagente (no estado sólido ou líquido) em ser reduzido ou oxidado.

Trabalhando em condições padrão, com soluções na concentração 1 mol/L, o potencial será denominado de potencial padrão da célula, simbolizada por E^o_{cel}. O valor de E^o_{Cel} pode ser considerado como a soma algébrica dos potenciais padrão de cada semi-reação, os potenciais de eletrodo: $E^o_{cel} = E_{Cu} - E_{zn}$

ELETRODO PADRÃO DE HIDROGÊNIO

Os Potenciais de eletrodo são medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) também conhecido como o eletrodo normal de hidrogênio (NHE). Este consiste de um fio de platina imerso em uma solução iônica de hidrogênio de atividade unitária onde se borbulha gás hidrogênio a pressão de 1 atm. O SHE é representado como: $Pt^o(s)/H_2(f = 1$ atm, gas), H^+ (a = 1, aquosa). Neste contexto, a meia reação que ocorre é $2\ H^+ + 2e- \rightarrow H_2(g)$ cujo o potencial é 0,000 V.

Na Tabela 1 estão apresentados os Potenciais de eletrodo padrão para alguns elementos. Para propósitos comparativos todas as meias reações são escritas como redução. A diferença de potencial entre o SHE e qualquer meia reação de redução (para a qual todos os íons em solução existem com atividade unitária) é denominada de potencial de eletrodo padrão, E^o. Isto também pode ser denominado de potencial de redução padrão devido à convenção adotada universalmente em escrever meias reações como processo de redução.

A seguinte convenção de sinal é adotada:
a) Um E° positivo indica que a forma oxidada é um melhor agente oxidante que o H^+;
b) Um E° negativo indica que a forma oxidada é um pior agente oxidante que o H^+.

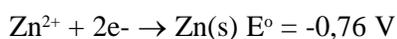
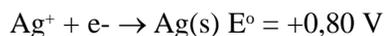
Tabela 1. Potencial de eletrodo padrão para alguns elementos.

Meia reação de redução	Eo, Volts
$Na^+ + e- \rightarrow Na(s)$	-2,710
$Zn^{2+} + e- \rightarrow Zn(s)$	-0,760
$Fe^{2+} + 2\ e- \rightarrow Fe(s)$	-0,440
$Cd^{2+} + 2\ e- \rightarrow Cd(s)$	-0,400
$Pb^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Pb(s)$	-0,126
$2\ H^+ + 2\ e- \rightarrow H_2(g)$	**0,000**
$AgCl\ (s) + e- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(g)$	0,222
$Hg_2Cl_2(s) + 2\ e- \rightarrow 2\ Hg(l) + 2\ Cl^-(g)$	0,268
$Cu^{2+} + 2\ e- \rightarrow Cu(s)$	0,337
$I_2(s) + 2\ e- \rightarrow 2\ I^-(s)$	0,535
$Fe^{3+} + e- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0,771
$Ag^+ + e- \rightarrow Ag(s)$	0,779
$O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e- \rightarrow 2\ H_2O(l)$	1,230
$Cl_2(g) + 2\ e- \rightarrow 2\ Cl^-(g)$	1,360

CÁLCULO DO POTENCIAL PADRÃO DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA

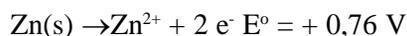
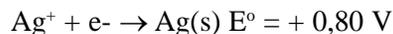
Para uma célula eletroquímica constituída por eletrodos de prata e de zinco mergulhados nas soluções de seus íons, ambas na concentração de 1 mol/L as semi-reações envolvidas, são:

$$Ag^+ + e- \rightarrow Ag(s)\ E^o = +0,80\ V$$

$$Zn^{2+} + 2e- \rightarrow Zn(s)\ E^o = -0,76\ V$$

Para a reação global acontecer uma dessas semi-reações tem que ser invertida e quando calculamos E^o_{Cel} para a reação completa, através da

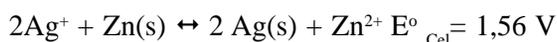
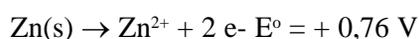
soma algébrica dos potenciais padrão individual, temos que obter um valor positivo e para isso temos que inverter a semi-reação do zinco:

$$Ag^{+} + e- \rightarrow Ag(s) \quad E^{o} = + 0,80 \text{ V}$$

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-} \quad E^{o} = + 0,76 \text{ V}$$

Vemos então que quem atua como doador de elétrons é o zinco; o zinco é, portanto oxidado, sendo também o agente redutor. Para escrever corretamente a reação completa temos que ajustar o número de elétrons doados e recebidos:

$$2Ag^{+} + 2 e- \rightarrow 2Ag(s) \quad E^{o} = + 0,80 \text{ V}$$

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2 e- \quad E^{o} = + 0,76 \text{ V}$$

$$2Ag^{+} + Zn(s) \leftrightarrow 2 Ag(s) + Zn^{2+} \quad E^{o}_{Cel} = 1,56 \text{ V}$$

Perceba que essa é a única possibilidade de se obter E^{o}_{Cel} **> 0** e que ao multiplicar a semi-reação da prata por 2 não foi alterado seu valor de E^{o}; ele jamais seria multiplicado por 2 também.

EQUAÇÃO DE NERNST

O potencial padrão de um eletrodo (E^{o}) é o potencial que é estabelecido quando todos os constituintes existem em seus estados padrões (isto é, atividade unitária para todas as espécies dissolvidas). O potencial do eletrodo será, portanto diferente quando os constituintes da oxiredução (redox) não estão em seus estados padrões.

Nernst foi o primeiro pesquisador a estabelecer uma teoria para explicar o aparecimento da diferença de potencial nos eletrodos. Através de raciocínios termodinâmicos, ele deduziu uma equação que permite calcular a diferença de potencial existente entre um metal e uma solução aquosa de um de seus sais, isto é, o potencial E do eletrodo. Sendo assim, chegou a equação de Nernst que é usada para calcular o potencial de eletrodo para atividades diferentes das condições padrões das espécies redox.

Para isso vamos considerar a meia reação geral:

$$A_{ox} + ne- \rightarrow A_{red}$$

A equação de Nernst é:

$$E = E^{0} - (RT/nF) \ln aA_{red} / aA_{ox}$$

Onde: E = potencial (em volts) de eletrodo contra SHE;
E0 = potencial padrão do eletrodo (obtido em tabela)
R = constante universal dos gase (8,3145 Joules/ (K mol);
T = temperatura absoluta em Kelvin;
n = número de elétrons envolvidos na estequiometria da reação;
F = constante de Faraday (96.485,309 Coulombs);
A = atividade das espécies consideradas.

A 25°C, substituindo as várias constantes numéricas e transformando logaritmo neperiano em decimal resulta na seguinte equação:

$$E = E^0 - (0,0592/nF) \log aA_{red} / aA_{ox}$$

Em unidades de concentração ela se torna:

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln [A_{red}] / [aA_{ox}]$$

A equação de Nernst pode ser utilizada para calcular tanto o potencial de eletrodos individuais como a diferença de potencial em uma célula (ou pilha). Em geral, é mais conveniente aplicar a equação de Nernst para um eletrodo de cada vez.

CÁLCULO DO POTENCIAL DE UMA CÉLULA

Sejam as reações abaixo

$Cu^{2+} + 2 e- \rightarrow Cu(s)$ $E^o = + 0,337$ V

$Zn^{2+} + 2 e- \rightarrow Zn(s)$ $E^o = + 0,760$ V

O potencial de uma pilha contendo íons cobre (II) 0,02mol/L e íons Zn (II) 0,1mol/L pode ser calculado pela equação:

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln [A_{red}] / [aA_{ox}]$$

Para cobre a semi-reação é:

$$E = 0,337 - 0,0592/2 \log [Cu]/[Cu^{2+}]$$

Substituindo os valores:

$$E = 0,337 - 0,0592/2 \log [1]/[0,02]$$

$$E = 0,260V$$

Para zinco a semi-reação é:

$$E= -0{,}760 - 0{,}0592/2 \log [Zn]/[Zn^{2+}]$$

Substituindo os valores:

$$E= -0{,}760 - 0{,}0592/2 \log [1]/[0{,}1]$$

$$E = -0{,}790V$$

O potencial da célula é calculado pela equação:

$$E_{pilha} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

$$E = 0{,}260- (-0{,}790) = 1{,}05V$$

Assim a reação que ocorre

$$Cu^{2+} + Zn \leftrightarrow Cu^{2+} + Zn \qquad E = 1{,}05V$$

ATIVIDADES

Ex1. Calcule o potencial do eletrodo de platina mergulhado quando numa solução de 5,0 mL de Ce^{4+} 0,10 mol/L é adicionado a 5,0 mL de Fe^{2+} 0,30 mol/L.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O equilíbrio envolvido é:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Fazendo os cálculos em cada espécie, temos:

$$n_{Ce4+}= 5 \text{ mL x } 0{,}10 = 0{,}50 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

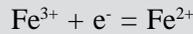
$$n_{Fe2+}= 5 \text{ mL x } 0{,}30 = 1{,}50 \text{ mmol } Fe^{2+}$$

Assim:

$$n_{Ce3+}= 0{,}50 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

$$n_{Fe3+}= 0{,}50 \text{ mmol } Fe^{2+}$$

Qualquer semi-reação pode ser usada para o cálculo. Para o ferro:

$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$$

$$E = 0,771 – 0,0592 \log [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$$

$$E = 0,771 – 0,0592 \log (1,0mmol/10mL/0,50mmol/10mL)$$

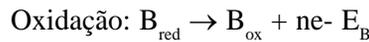
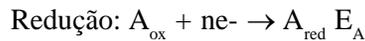
$$E = 0,753\ V$$

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Considerando as equações abaixo:

Redução: A_{ox} + ne- $\rightarrow A_{red}$ E_A

Oxidação: $B_{red} \rightarrow B_{ox}$ + ne- E_B

Reação de oxi-redução: $A_{ox} + B_{red} \leftrightarrow A_{red} + B_{ox}$ E_{cel}

A constante dessa reação pode ser expressa como:

$$K_{eq} = [A_{red}] + [B_{ox}] / [A_{ox}] + [B_{red}]$$

Quando esse sistema encontra-se em equilíbrio, os dois potenciais de eletrodo E^o_A e E^o_B são iguais: $E^o_A = E^o_B$

Substituindo na equação de Nenst temos:

$$E^o_A - 0,0592/n \log [A_{red}] / [A_{ox}] = E^o_B - 0,0592/n \log [B_{red}] / [B_{ox}]$$

Que pode ser rearranjada para:

$$E^o_B - E^o_A = 0,0592/n \log [A_{ox}] [B_{red}] / [A_{red}] [B_{ox}]$$

$$E^o_B - E^o_A = 0,0592/n \log K_{eq}$$

Finalmente:

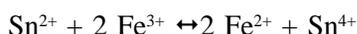
$$\log K_{eq} = n(E^o_B - E^o_A) / 0,0592$$

Uma célula eletroquímica pode iniciar sua operação com quaisquer valores de concentração de reagentes e na medida em que a reação se processa a tendência é atingir o ponto de equilíbrio. Quando o equilíbrio é atingido o quociente da equação de Nernst corresponde à constante de equilíbrio da reação e o potencial da célula torna-se zero. Deste modo temos:

$$\log K = (E^0 n/0{,}592)$$

ATIVIDADES

Ex2: Seja a reação

$$Sn^{2+} + 2\ Fe^{3+} \leftrightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

ocorre quantitativamente para a direita. Calcule a constante de equilíbrio, K, para a reação.

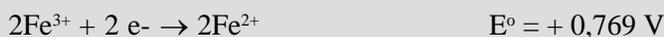
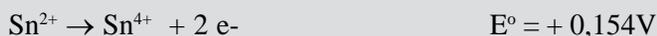
COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A equação da constante de equilíbrio:

$$K = ([Fe^{2+}]^2\ [Sn^{4+}])\ /\ ([Fe^{3+}]^2\ [Sn^{2+}])$$

As semi-reações:

$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ e-$ $\qquad E^o = +\ 0{,}154V$

$2Fe^{3+} + 2\ e- \rightarrow 2Fe^{2+}$ $\qquad E^o = +\ 0{,}769\ V$

Aplicando a equação de Nernst na forma de concentação em ambos os eletrodos:

$$E_{Sn}^{0} = 0{,}154 - 0{,}0592/2 \log [Sn^{2+}]/[Sn^{4+}]$$

$$E_{Fe}^{0} = 0{,}769 - 0{,}0592/2 \log [Fe^{2+}]^2/[Fe^{3+}]^2$$

Uma vez que a reação atingiu o equilíbrio, podemos escrever:

$$E_{célula} = E_{catodo} - E_{anodo} = 0$$

$$E_{catodo} = E_{anodo}$$

$$0,154 - 0,0592/2 \log [Sn^{2+}]/[Sn^{4+}] = 0,769 - 0,0592/2 \log [Fe^{2+}]^2/[Fe^{3+}]^2$$

$$0,154 - 0,769 = 0,0592/2 (\log [Sn^{2+}]/[Sn^{4+}] - \log [Fe^{2+}]^2/[Fe^{3+}]^2)$$

$$0,615 = 0,0592/2 (\log [Sn^{2+}]/[Sn^{4+}] / [Fe^{2+}]^2/[Fe^{3+}]^2)$$

$$0,615 = 0,0592/2 \log K$$

$$1,230 = 0,0592 \log K$$

$$K = 6,31 \times 10^{20}$$

O valor extremamente elevado desta constante de equilíbrio indica que a reação ocorre quantitativamente como descrita, isto é, o Sn^{2+} reduz o Fe^{2+} para Fe^{3+}.

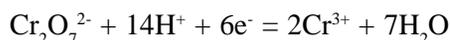
EFEITO DE OUTROS EQUILÍBRIOS

O equilíbrio que existe dentro de uma meia célula não necessita ser eletroquímico. Todos os tipos de equilíbrio afetarão o potencial do eletrodo. O valor do potencial estável o qual prevalece no equilíbrio pode ser obtido por cálculo usando a equação de Nernst para qualquer par ou dupla presente na solução em certo momento. Esses fenômenos podem ser levados em consideração apenas se sua existência for conhecida e as constantes de equilíbrios apropriadas estejam disponíveis.

Os efeitos no potencial do eletrodo podem ser da solubilidade. Quando as constantes de equilíbrio para o equilíbrio de solubilidade podem ser usadas para calcular o potencial de um eletrodo, ou mesmo um potencial de eletrodo padrão, do equilíbrio ácido-base , onde o íon hidrogênio, ou qualquer íon que esteja conectado ao íon hidrogênio através de um equilíbrio de ionização ácido-base apareça em uma reação eletroquímica, esta reação será afetada pelo pH da solução na qual ele ocorre. Qualquer variação no pH será controlada através da equação de Nernst da reação para variar o potencial do eletrodo, ou mesmo do equilíbrio de complexação onde as constantes de estabilidade ou de formação de complexos são disponíveis para o calculo do potencial do eletrodo.

ATIVIDADES

Ex3: Seja a reação

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Em pH=2,0, qual o potencial de[ssa semi-reação em solução 10^{-3}mol/L de $Cr_2O_7^{2-}$ e 10^{-2}mol/L em Cr^{3+}?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A equação será:

$$E = E^o - 0{,}059/n \log [Cr^{3+}]^2 / [Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14}$$

Substituindo os valores dados, temos:

$$E= 1{,}33 – 0{,}059/6 \log (10^{-2})^2 / (10^{-3})(10^{-2})^{14}$$

Assim:

$$E= 1{,}06 V$$

POTENCIAIS FORMAIS

Os potenciais formais são aqueles deduzidos empiricamente e compensam os efeitos de atividades e dos equilíbrios competitivos. Um potencial formal é o potencial de eletrodo quando a razão das concentrações analíticas dos reagentes e produtos de uma semi-reação for exatamente 1 e as concentrações molares de quaisquer outros solutos forem especificados.

Ex: Ag^+ = e- = Ag (s) $E^{0'}$= 0,792V em $HClO_4$ 1 mol/L note que E^0 seria 0,799

A substituição dos potenciais padrões de eletrodo por potenciais formais na equação de Nenst gera uma maior concordância entre os resultados calculados e experimentais – desde que, certamente, a concentração de eletrólito da solução se aproxime daquela na qual o potencial formal seja aplicável. Se aplicarmos o potencial formal a sistemas que diferem substancialmente no tipo e na concentração do eletrólito pode resultar em erros que serão maiores que aqueles associados com o emprego dos potenciais padrão de eletrodos.

CONCLUSÃO

Nessa sessão foi apresentada a definição de equilíbrio de oxidação e redução e classificado célula eletroquímica em galvânica e eletrolítica. A célula galvânica ocorre numa reação redox espontânea, enquanto a eletrolítica é não espontânea.

Quando os potenciais do eletrodo não estão em seus estados padrões à equação de Nernst é usada para calcular o potencial de eletrodo das espécies redox. Todos os tipos de equilíbrio afetam o potencial do eletrodo. Qualquer variação no pH (ácido-base) ou no equilíbrio de solubilidade (precipitação) ou na formação de complexos (complexação) pode levar a variação do potencial do eletrodo. As constantes de equilíbrio (K_a, K_b, K_{ps} e K_f) são disponíveis para o cálculo desse potencial.

RESUMO

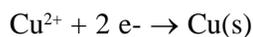
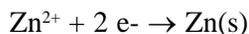
O equilíbrio de oxidação e redução (redox) envolve transferência de elétrons. Na redução a espécie ganha elétrons e na oxidação a espécie perde elétrons. Os dois processos ocorrem simultaneamente e não podem coexistir independentemente. A reação de oxidação e redução envolve a reação de um agente redutor com um agente oxidante. O agente redutor é o reagente que perde elétrons e então é oxidado. O agente oxidante é o reagente que ganha elétrons e então é reduzido. A célula eletroquímica pode ser galvânica e eletrolítica. A célula galvânica ocorre uma reação redox espontânea e a célula eletrolítica ocorre uma reação não espontânea (eletrólise). As reações ocorrem em recipientes separados, chamas eletrodos. O eletrodo onde ocorre a oxidação é denominado de ânodo e onde ocorre a redução é o catodo. O potencial da célula é uma medida da capacidade do reagente (no estado sólido ou líquido) em ser reduzido ou oxidado. Quando as condições são padrão (soluções com concentração 1 mol/L), o potencial será denominado de potencial padrão da célula, E^{o}_{cel}. Os Potenciais de eletrodo são medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE). Quando o E^{o} é positivo a forma oxidada é um melhor agente oxidante que o H^{+} e quando o E^{o} é negativo a forma oxidada é um pior agente oxidante que o H^{+}. A equação de Nernst é usada para calcular o potencial de eletrodo para atividades diferentes das condições padrões das espécies redox. Esta pode ser empregada para calcular tanto o potencial de eletrodos individuais como a diferença de potencial em uma célula. Todos os tipos de equilíbrio afetam o potencial do eletrodo. Neste contexto, são disponíveis as constantes de equilíbrio para o cálculo desse potencial na equação de Nernst. Os efeitos no potencial podem ser da solubilidade, quando as constantes de produto de solubilidade são usadas, do equilíbrio ácido-base, envolvendo, por exemplo, o H+, ou mesmo do equilíbrio de complexação, quando são usadas as constantes de estabilidade dos complexos formados.

PRÓXIMA AULA

AULA 10: Titulação de oxidação e redução

AUTO-AVALIAÇÃO

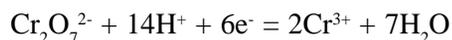
1. Sejam as reações abaixo

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^{o} = +0,337$ V

$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ $\quad E^{o} = +0,760$ V

Calcule o potencial de uma pilha contendo 0,1 mol/L de íons cobre (II) e 0,02 mol/L de íons zinco (II).

2. Calcule a constante de equilíbrio, K, para a reação da questão anterior.

3. Seja a reação abaixo

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Em pH=4,0, qual o potencial dessa semi-reação para uma solução 10^{-5} mol/L de $Cr_2O_7^{2-}$ e 10^{-3} mol/L em Cr^{3+}?

4. Calcule o potencial do eletrodo de platina mergulhado quando numa solução de 10,0 mL de Ce^{4+} 0,15 mol/L é adicionado a 10,0 mL de Fe^{2+} 0,25 mol/L usando a semi-reação do ferro.

5. Calcule o potencial da solução da questão anterior usando dessa vez a semi-reação do cério.

REFERÊNCIAS

CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry.** 5 ed. Ed. EUA: John Wiley & Sons, Inc., 1994.
HARRIS, D. **Analise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2001.
OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. 3 ed. v. 1 e 2. Rio de Janeiro: Ed. Livros técnicos e científicos, 1985.
SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.